

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-138392

(43)Date of publication of application : 12.06.1991

(51)Int.Cl. C25D 7/00
C23C 28/02
C25D 3/48
C25D 5/56
H01L 21/60
H05K 3/18
H05K 3/24

(21)Application number : 02-254045

(71)Applicant : MINNESOTA MINING & MFG CO
<3M>

(22)Date of filing : 21.09.1990

(72)Inventor : KRAUSE LARRY J
MCCALLUM NENA M

(30)Priority

Priority number : 89 411108
89 411109Priority date : 22.09.1989
22.09.1989

Priority country : US

US

(54) ELECTROPLATING OF ELECTRICALLY ACTIVE POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an electrically active polymer having excellent adhesiveness at and under the high temp. and high humidity between a polyimide base body and metallic plating by forming a Cu layer on one surface of this polyimide base body and roughening the surface thereof, then forming patterns by photoresists on both surfaces of this base body and further electroplating the surfaces with Au.

CONSTITUTION: The thin film of CrOx is sputtered on the first main surface of the polyimide base body, and further, a thin layer of Cu or Sn is formed by a sputtering method or without electrolysis thereon. In succession, the Cu base layer is formed by electroplating thereon. This Cu base layer is subjected to surface roughening by etching and, thereafter, the photoresists are laminated on both main surfaces of the base body and are exposed and developed to a pattern form, following which the resist films are removed. The residual org. material in the exposed Cu layer on the first main surface of the base body is etched away, and further, this surface is additionally electroplated with the Cu. The pattern regions on the second main surface are chemically chipped to remove the polyimide. The residual photoresists are peeled from both main surfaces and, after the exposed regions of the CrOx are etched away, the exposed Cu surface is electroplated with Au. The electrically active polymer having the excellent adhesion property between the base body and the metallic plating layer in the environment of 85° C and relative humidity of 85% is produced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-138392

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)6月12日

C 25 D 7/00
C 23 C 28/02
C 25 D 3/48

J 7325-4K
6813-4K
6686-4K※

審査請求 未請求 請求項の数 22 (全9頁)

⑮ 発明の名称 電気活性重合体の電気メッキ法

⑯ 特 願 平2-254045

⑰ 出 願 平2(1990)9月21日

優先権主張 ⑱ 1989年9月22日 ⑲ 米国(US) ⑳ 411108

㉑ 発 明 者 ラリイ ジョセフ ク アメリカ合衆国 ミネソタ州 セント ポール, 3エム
ラウス センター(番地なし)

㉒ 発 明 者 ネナ マリー マツカ アメリカ合衆国 ミネソタ州 セント ポール, 3エム
ラム センター(番地なし)

㉓ 出 願 人 ミネソタ マイニング アメリカ合衆国 ミネソタ州 セント ポール, 3エム セン
アンド マニユファ ター(番地なし)
クチュアリング カン
パニー

㉔ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外3名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

電気活性重合体の電気メッキ法

2. 特許請求の範囲

(1) 電気活性重合体基体と一つ以上の金属フィルムを有する複合体で、85℃の温度及び85%の相対湿度に曝して前記基体と第一金属フィルムとの間の接着性が改良された複合体を製造する方法において、

a) 少なくとも一つの表面に第一金属の導電性層を有する電気活性重合体基体を与え、

b) 前記電気活性重合体基体の還元電位よりも正の電位で還元される第一類の金属から選択された一つ以上の金属を電気メッキし、

c) 前記電気活性重合体基体の還元電位よりも負の電位で還元される第二類の金属から選択された一つ以上の金属を、電荷補償対陽イオンを有するメッキ溶液中で電気メッキし、然も、前記電荷補償対陽イオンが前記重合体基体の電気活性中心を還元するのに必要な電子流を金属化された表

面を過って維持することができず、前記メッキ溶液のアルカリ金属イオン濃度が4000ppmより小さく、硫酸イオン濃度が10ppmより小さい、

該工程からなる電気活性重合体複合体の製造方法、

(2) 第一類金属が銅と銅からなる群から選択される請求項1に記載の方法、

(3) 第二類金属が金、白金、パラジウム、及びニッケルからなる群から選択される請求項1に記載の方法、

(4) 重合体基体の電気活性核がピロメリトイミドである請求項1に記載の方法、

(5) 電気活性核が銀/塩化銀参照電極に対し-200mVの電位で還元される請求項1に記載の方法、

(6) 電荷補償対陽イオンがアンモニウムイオンである請求項1に記載の方法、

(7) 電荷補償対陽イオンが、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、及びテトラベンチルアンモニウムイオンからなる群から選択され

特開平3-138392(2)

たテトラアルキル アンモニウムイオンである請求項1に記載の方法。

(8) 予め金属化された金属フィルムが、銅と銅からなる群から選択された金属からなる請求項1に記載の方法。

(9) 第一金属層が真空スパッタリングにより付着される請求項1に記載の方法。

(10) 第一金属層が無電解メッキにより付着される請求項1に記載の方法。

(11) テープ自動結合装置のための微細相互結合用物品で、ポリイミド基体と一つ以上の金属フィルムを有し、85℃の温度及び85%の相対湿度に曝して前記基体と第一金属フィルムとの間の改良された接着性を有する微細相互結合用物品を製造する方法において、

- a) 二つの主表面を有するポリイミド基体と与え、
- b) 前記基体の第一主表面上にクロム酸化物の薄膜をスパッタリングし、
- c) 前記クロム酸化物の表面上に銅金属の薄

トを剥がし、

a) 基体第一主表面上の露出銅表面を食刻して残留有機材料を除去し、

a) クロム酸化物の露出領域を食刻して、前記露出領域中の基体第一主表面からそれを除去し、

a) ポリイミド基体の電気活性ピロメリトイミド核の還元電位よりも負の電位で露出銅表面上に金を溶液中で電気メッキし、然も、電荷補償対陽イオンは前記重合体基体の電子活性中心を還元するのに必要な電子流を金属化表面を通して維持することができず、前記メッキ溶液のアルカリ金属イオン濃度が4000ppmより小さく、遊離イオン濃度が10ppmより小さい、

該工程からなる微細相互結合物品の製造方法。

(12) ホトレジスト膜の像状露出が、

a) 基体第一主表面上にホトレジスト膜と接触させてマスクを置き、前記マスクは導電性回路のための模様を有する領域が規定されており、

b) 基体第二主表面上のホトレジスト膜に接触させてマスクを置き、前記マスクには化学的削

層をスパッタリングし、

d) 前記スパッターした銅層の表面上に銅金属の薄層を電気メッキして基体第一主表面上に銅基層を形成し、

e) 前記銅層を酸で食刻して銅表面を粗くし、

f) 基体の両方の主表面にホトレジスト膜を積層し、

g) 基体の両方の主表面上の前記ホトレジスト膜を夫々像状化学線源に像状に露出し、

h) 前記ホトレジスト膜を現像し、後で銅を電気メッキするか又は化学的に削り取るべき領域中のホトレジスト膜を除去し、

i) 基体第一主表面上の露出銅基層を食刻して残留有機材料を除去し、

j) 基体第一主表面上の銅基層の露出領域中に付加的銅を電気メッキし、然も、前記模様状の銅は前記基体第一主表面上に導電性領域を定め、

k) 前記基体第二主表面上の模様状領域を化学的に削り取り、ポリイミドを除去し、

l) 基体の両方の主表面から残留ホトレジス

り取り中溶解すべき基体領域に相当する領域が規定されている、

ことにより行われる請求項11に記載の方法。

(13) 化学的削り取りが濃水酸化カリウム水溶液からなる削り取り溶液中で行われる請求項11に記載の方法。

(14) 化学的削り取りが濃水酸化カリウム水溶液からなる削り取り溶液中で行われる請求項12に記載の方法。

(15) 請求項1に記載の方法により製造された遊離及びアルカリ金属を含まない電気メッキ重合体からなる物品。

(16) 一つ以上の電気メッキされた金属フィルムが模様状になっている請求項14に記載の物品。

(17) 模様状重合体がプリント回路板を形成する請求項15に記載の物品。

(18) 模様状重合体がテープ自動結合法を用いた集積回路素子の熱圧着結合で有用な金メッキ結合用テープを形成する請求項15に記載の物品。

(19) 電気活性重合体基体と一つ以上の金属フ

特開平3-138392(3)

フィルムを有する複合体で、85℃の温度及び85%の相対湿度に曝して前記基体と第一金属フィルムとの間の接着性が改良された複合体を製造する方法において、

a) 少なくとも一つの表面に第一金属の導電性層を有する電気活性重合体基体を与え、

b) 前記電気活性重合体基体の還元電位よりも正の電位で還元される第一類の金属から選択された一つ以上の金属を電気メッキし、

c) 前記電気活性重合体基体の還元電位よりも負の電位で還元される第二類の金属から選択された一つ以上の金属を、電荷補償対陽イオンを有するメッキ溶液中でパルス電気メッキし、然も、前記電荷補償対陽イオンが前記重合体基体の電気活性中心を還元するのに必要な電子流を金属化された表面を通して維持することができず、前記メッキ溶液のアルカリ金属イオン濃度が4000ppmより小さく、硫酸イオン濃度が10ppmより小さい、該工程からなる電気活性重合体複合体の製造方法、

(20) 第一類金属が銅と錫からなる群から選択

自動結合(Tape Automated Bonding)(TAB)法で用いられるような導電性接続用テープは、典型的に熱圧接結合操作をし易くする最終的電気メッキ金属層を有し、それによってTAB接続用テープは集積回路(IC)結合体パッドへ結合される。米国特許第4,494,688号明細書に記載された熱圧接結合法は、ICパッドを有する金属と強く耐久性のある結合を形成することができる柔らかい純金属層を必要とする。従って、金属層は、硬度を増大することができる砒素及びタリウムの如き他の金属を含んでいてはならない。

電気用のポリイミド基体を電気メッキする際の重要な問題は、金属フィルムとポリイミド基体との接着性である。フィルムは、マイクロ回路を有する膜状金属フィルムを形成するのに用いられるメッキ及び選択的食刻工程中ばかりでなく、様々な極端な温度及び湿度を含む最終用途での環境中で基体によく付着したままになっていなければならない。これらのメッキ及び食刻法は、高移動度を有するイオンを含む高度にイオン化した電解液

され、第二類金属が金、白金、パラジウム、及びニッケルからなる群から選択される請求項19に記載の方法。

(21) 重合体基体の電気活性核がピロメリトイミドである請求項19に記載の方法。

(22) 電荷補償対陽イオンがアンモニウムイオンである請求項19に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電気活性重合体基体を、その基体の還元を起こすのに充分な電位で電気メッキする方法、及びその基体から誘導された物品に関する。

〔従来の技術〕

伝導性又は反射性被覆を必要とする多くの用途で金属化有機重合体が用いられている。優れた熱安定性及び誘電性を有するポリイミド(PIm)の金属化フィルムは、可塑性プリント回路、連携パッケージ、及び組立マイクロ電子装置に必要な相互接続体を製造するのに特に望ましい。米国特許第4,472,876号明細書に記載されているテープ

中で行われる。

重合体主鎖中にピロメリトイミド基を有するポリイミド基体は電気活性(electroactive)を有する。電気活性(EA)基はレドックス電荷移動中心とも呼ばれ、ハウスホルター(Hausalter)及びクラウス(Krause)による「レドックス試薬として重合体を用いた有機重合体の無電解金属化：ポリイミドとジントル(Zintl)陰イオンとの反応」(Thin Solid Films, 102 (1983) 116-171)、及び米国特許第4,775,556号明細書、第5欄24行～第7欄2行に記載されている。これらの文献では、PImはジントル塩及び種々の化学的還元剤を用いることによって無電解的に還元され、その特許には更にそのような電気活性基を種々の金属フィルムの無電解メッキで用いることが記載されている。この利用は更に米国特許第4,710,413号及び第4,459,330号明細書に記載されている。電気活性核の還元電位よりも負の電位で行われる電気メッキ法に関連して電気活性核を電解的に還元することもできる。現在、電解的に還元されたEA

特開平3-138392(4)

は電気メッキされた金属フィルムの接着性について問題を起こすことが認められている。

米国特許第4,775,558号明細書には、第4欄27～40行に「ポリイミドフィルムの還元と一緒に対陽イオン(counter cation)のフィルム中への同時拡散が起きる。対陽イオンの大きさは非常に重要であると思われる。アルカリ金属は還元が進むにつれてフィルム中に自由に拡散する。テトラメチルアンモニウム及びテトラエチルアンモニウムの如き中程度の大きさの第四アンモニウム陽イオンはポリイミドフィルム中に拡散し、フィルムの還元を起こして深く着色したラジカル陰イオンフィルムを生ずる。しかし、アンモニウム陽イオンは対陽イオンとして不安定であるように見える。このことはフィルムの色が次第に薄い緑色へ褪色していくことによって示されている。」と記載されている。

ニュージャージー州イーストニューアークのエングルハード社(Englehard Corp.)の特別化学部門からパート(Part) # 1 E H S 29として知られて

一つ以上の金属層を有する重合体・金属複合体を製造するのに用いることができる。特に本発明は、ポリイミド基体を金で電気メッキするか、又は銅メッキ・ポリイミド基体上に金を電気メッキするのに用いることができる。本発明によるこれらの複合物品は、それらを上昇させた温度及び湿度、即ち、85℃及び相対湿度85%に曝した時、改良された重合体・金属接着性を示す。本方法は、

a) 第一金属層を有する電気活性重合体基体を与え、

b) 前記電気活性重合体基体の還元電位よりも正の電位で還元される、銅及び銅の如き第一類の金属から選択された一つ以上の金属を電気メッキし、

c) 前記電気活性重合体基体の還元電位よりも負の電位で還元される第二類の金属から選択された一つ以上の金属を、電荷補償対陽イオンを有するメッキ溶液中で電気メッキし、然も、前記電荷補償対陽イオンが、前記重合体基体の電気活性中心を還元する、金属化された表面を通る電子流

いる酸素含有シアン化金アンモニウムメッキ溶液が市販されている。この溶液は線被覆用として特に配合されており、金メッキ溶液へ粒子成長抑制剤として添加された酸素はメッキ速度を増大し、従って、酸素を含まない電気メッキ溶液よりも経済的な利点を与える。

この酸素を含有する金電気メッキ溶液は本発明で用いるのには全く不適切である。なぜなら、酸素は金をかなり堅くし、そのため金を熱圧接合に不適切なものにするからである。

我々が気付いている従来技術の中で、電気活性基体の還元電位よりも負の電位で行われる電気メッキ過程での電気活性基体の電気化学的還元を防ぐことができる電荷補償(charge compensating)対陽イオンとしてアンモニウムイオンを使用することを教示しているものはひとつもない。

(本発明の要約)

最も簡単な形として、本発明は、電気活性重合体基体の還元を起こすのに充分な電位でその基体を電気メッキする方法からなる。本発明の方法は、

をバランスさせるのに必要な電子流(flux)を輸送絶縁又は電子ブロッキングによって維持することができず、前記メッキ溶液の酸素濃度が5ppmより小さく、最も好ましくは1ppmより小さく、アルカリ金属陽イオン濃度が4000ppmより小さく、好ましくは2000ppmより小さく、一層好ましくは100ppmより小さく、最も好ましくは10ppmより小さい、諸工程からなる。

電気メッキ溶液中に電荷補償対陽イオンとして不安定なアンモニウムイオンを使用することによって、電気活性基体の還元が防止され、高温高湿度の目的用途環境中で長期間の接着性をメッキ複合体に与えることができることは、驚くべき予期しないことであつた。

本発明は、本発明の方法を用いて製造した複合体材料から形成した物品にも関する。

本発明の特に好ましい態様は、テープ自動結合(TAB)法を用いた集積回路素子の熱圧接合に有用な金メッキ接合体テープをつくる方法である。新規なマイクロ相互接合体は、ポリイミド基体と

特開平3-138392(5)

一つ以上の金属フィルムからなり、その相互結合体は、85℃の温度及び85%の湿度に曝した時基体と第一金属フィルムとの間に改良された接着性を有する。その方法の工程は、

a) 二つの主表面を有するポリイミド基体を与え、

b) 前記基体の第一主表面上にクロム酸化物、 CrO_3 の薄膜をスパッタリングするか、又は他のやり方で前記基体上に適用し、

c) 前記クロム酸化物の表面上に銅金属の薄膜をスパッタリングするか、又は他のやり方で適用し、

d) 前記スパッターした銅層の表面上に銅金属の薄膜を電気メッキして基体第一主表面上に銅基層を形成し、

e) 前記銅層を酸で食刻して銅表面(それは露々光り輝いている)を粗くし、

f) 基体の両方の主表面にホトレジスト膜を積層し、

g) 基体第一主表面上のホトレジスト膜に接

銅(時々線又は軌跡として記述する)は前記基体第一主表面上の導電性領域を定めており、

h) 前記基体第二主表面上の模様状領域を化学的に削り取り、ポリイミドを除去し、前記削り取り用溶液は、例えば水酸化カリウムの濃厚水溶液から本質的になるか、又はそれを含んでおり、

i) 基体両方の主表面から残留ホトレジストを剥がし、

j) 基体第一主表面上の露出銅表面を食刻して残留有機材料を除去し、

k) CrO_3 の露出領域を食刻して、前記露出領域中の基体第一主表面からそれを除去し、

l) ポリイミド基体の電気活性ピロメリトイミド核の還元電位よりも負の電位で露出銅表面上に金を溶液中で電気メッキし、然も、電荷補償対陽イオンは前記重合体基体の電子活性中心を還元する、金属化表面を通る電子流をバランスさせるのに必要な電子流を維持することができず、前記メッキ溶液のアルカリ金属イオン濃度が4000ppmより小さく、磁素イオン濃度が10ppmより小さい、

触させてマスクを置くことによって、前記レジスト膜(単数又は複数)を化学線に像状に露出し、レジストによる現像を行なうことができる像を形成し、然も、前記マスクは導電性回路のための模様を有する規定された領域を有し、

m) 基体第二主表面上のホトレジスト膜に接触させてマスクを置くことによって、前記レジスト膜(単数又は複数)を化学線に像状に露出し、レジストによる現像を行なうことができる像を形成し、然も、前記マスクは化学的削り取り中溶解される基体領域に相当する規定された領域を有し、

n) 基体両方の主表面上の前記ホトレジスト膜を化学線(例えば紫外線)源に曝し、

o) 前記ホトレジスト膜を現像し、後で銅電気メッキ又は化学的削り取りを行うべき領域中のホトレジスト膜を除去し、

p) 基体第一主表面上の露出銅基層を食刻して残留有機材料を除去し、

q) 基体第一主表面上の銅基層の露出領域中に付加的銅を電気メッキし、然も、前記模様状の

ことからなる。

本発明の好ましい実施方法は、電気メッキが、

r) ポリイミド基体の電気活性ピロメリトイミド核の還元電位よりも負の電位で露出銅表面上の金を溶液中でパルス電気メッキし、然も、電荷補償対陽イオンが重合体基体の電気活性中心を還元する、金属化された表面を通して電子流をバランスさせるのに必要な電荷を維持することができず、前記メッキ溶液のアルカリ金属イオン濃度が4000ppmより小さく、磁素イオン濃度が10ppmより小さく、前記パルス電気メッキ工程が5%~50%の範囲、好ましくは10%~20%の範囲の効率(duty)サイクルを有する、

ことからなる場合である。

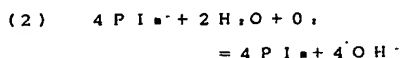
(本発明の詳細な記述)

電気活性(EA)重合体基体は、それらが電気活性核の還元電位よりも負の電位で電気メッキされる時、還元することができることが今度分かった。基体の電気化学的還元が起きるためには二つの条件が必要である：1) 適切な熱力学的な電位が印

特開平3-138392(6)

加されなければならないこと、及び2) 帯電を中性に保つため基体を通して十分に流れる電荷補償イオン源が適用されなければならないことである。水和アルカリ金属イオンは効果的な電荷補償イオンである。なぜなら、それらは十分に小さく、易動性であるからである。逆に、電荷補償イオンが電気メッキ工程中、電気活性重合体核へ移動できないと、電気化学的基体還元は起きることができない。

電気活性(EA)基体がアルカリ金属イオン含有溶液中充分負の電位で電気メッキされると、基体の還元が起きる。EA核のアルカリ金属塩が還元中に形成され、吸着水の存在下で大気中の酸素によって容易に酸化され、アルカリ金属EA塩1モル当たり4モルの水酸イオンを形成する。



水酸イオンは更に反応して電気メッキされた金属フィルムの接着性に破壊的な低下を起こす。その

で、2,3,6,7-ナフタルテトラカルボキシジアンヒドリド及びオキシジアニリン、バラ-フェニレンジアミンの如きジアミンから誘導されたポリイミドも本発明を実施するのに用いることができる。

アルカリ金属含有シアン化金メッキ溶液は、ニュージャージー州イーストニューワークのエングルハード社、及びコネチカット州ウォーターベリーのアメリカン・ケミカル・アンド・リファイニング社(American Chemical & Refining Co., Inc.)から市販されている。これらのメッキ溶液中のアルカリ金属は、陽イオン交換樹脂を用いて除去し、アンモニウムイオンで置換され、その一般的な方法は当分野でよく知られている。

本発明を実施するのにアルカリ金属を含まない他の水溶性金属体を用いることができる。これらの金属体には、塩化物、臭化物、及びチオサルフェート金属体が含まれる。

電気メッキ溶液中の金の濃度は、一般に5~20 g/l、好ましくは13~15 g/lである。

次の電荷補償イオンは、本発明を実施するの

機構の正確で精密な性質に束縛されるものではないが、接着性の低下は、基体・金属界面でのイミド結合の加水分解によると推定されている。加水分解及び接着性の低下は高温及び高湿度の環境(85℃、相対湿度85%)では促進される。

次のものは、本発明を実施するのに用いられる電気活性ピロメリトイミド核を含む種類のポリイミドの例である。E. I. デュポン・ケミカル社から入手される「カプトン」(Kapton)、及び鍾溶化学工業により製造され、米国ではニュージャージー州モリスタウンのアライド・シグナル社(Allied-Signal Corp.)から入手できる「アピカル」(Apical)としても知られている。ポリ(4,4'-オキシジフェニレンピロメリトイミド)から誘導されたポリイミド。「アピカルNPI」として知られている、無水ピロメリト酸と、オキシジアニリン及びバラ-フェニレンジアミンの混合物との反応から誘導されたポリイミド。

イミド基がベンゼン核の代わりにナフタレンに結合したポリイミドも容易に電解還元される。従っ

に用いることができるものの例である：アンモニウム；及びテトラエチル アンモニウム、テトラプロピル アンモニウム、テトラブチル アンモニウム、及びテトラペンチル アンモニウムからなる群から選択されたテトラ-アルキル アンモニウムイオン。アンモニウムが特に好ましい。従来法では、テトラメチル アンモニウム及びテトラエチル アンモニウムの如き中間的大きさのテトラ-アルキル アンモニウム陽イオンはポリイミドフィルム中に拡散することができることを教示しているが、テトラエチル アンモニウム(TEA)イオンについて表1に記入したデータは、TEA電荷補償イオンの易動性に影響を与える大きさ依存性と同様電圧依存性があることを示している。TEA陽イオンは-500mV(銀/塩化銀参照電極に対し)よりも負の電圧で基体還元を防ぐのに有効ではない。テトラメチル アンモニウム陽イオンは、ポリイミドフィルムの還元電位よりも負のどのような電圧でも本発明にとって好ましくない。好ましいアンモニウムイオンは小さく、高度易動

特開平3-138392(7)

性である。本発明でのその有効性は、 PI^{\bullet} の非電気活性形へ容易に分解する $PI^{\bullet} \rightarrow (NH_4)^+$ の不安定性に存すると考えられる。

電気メッキ溶液のコンダクタンス及び安定性を増大させるのに必要な電解液及び緩衝液を製造するのに有用なアンモニウム塩は、例えば、二塩基性クエン酸アンモニウム、一塩基性燐酸アンモニウム、スルファミン酸アンモニウム、及び硼酸である。好ましい電解液は次のものからなる：

二塩基性クエン酸アンモニウム	
$(NH_4)_2HC_6H_4O_7$	164 g/l
一塩基性燐酸アンモニウム	
$(NH_4)H_2PO_4$	41 g/l
硼酸	
H_3BO_3	8.2 g/l

臨界的工程変数

本発明の金電気メッキ法の多くの工程変数が制御され、電解槽の幾何学的形態によって互いに関係付けられている。

典型的な電気メッキ電位は、銀/塩化銀参照電極に対し $-200 \sim -1500$ mVの範囲にある。電気メ

ッキ溶液のpHは、一般に5~7の範囲にあり、好ましくは6.0~6.5の範囲にある。溶液の温度は一般に50~75℃、好ましくは65~75℃の範囲にある。メッキ浴は、電極表面で起きる濃度勾配を最小にするため激しく攪拌しなければならない。

電気メッキ技術でよく知られているように、大きな濃度勾配を生ずることなくメッキ電流密度を増大させるためパルスメッキを用いることもできる。本発明を実施するのにパルスメッキを用いた場合、5~50%、好ましくは10~20%の効率サイクルが有効であった。

TAB部品を作るのに用いられている写真平版式食刻、電気メッキ、化学的削り取り法は当分野でよく知られており、米国特許第3,981,691号、第3,832,769号、及び第3,691,289号明細書(それらは参考のためここに入れてある)に詳細に記述されている。

試験手順

次の試験方法及び実施例で、「DI水」とは、18 MΩの抵抗を有する脱イオン水を意味する。

PI^{\bullet} 基体から容易に奇麗に剥がれ、前に付着していた金属リード線のかすかな輪郭しか残さない場合の試験片である。

7) 試験に合格した試験片は、金属リード線が PI^{\bullet} 表面の覆集損傷を起こし、 PI^{\bullet} 表面に重合体が引き裂かれた領域を残し、取り除かれた電気メッキ導電体の跡の縁の輪郭がはっきり見える場合の試験片である。

定電位電解試験

電気メッキ電位を PI^{\bullet} 電気活性種の還元電位よりも負にした時、与えられた電荷補償対イオンが PI^{\bullet} ・金属界面へ拡散し、それによって重合体表面の還元を行わせるのに十分な易動性を有するかどうかを迅速に決定するのに用いられる選抜試験(screening test)である。そのような選抜試験は極めて望ましい。なぜなら、金メッキ溶液を用いて試行錯誤する試験はコストが高くなり、実質的量のアルカリ金属イオンを含まない電解液を調製することは困難だからである。

試験片は上述の大きさを持つTAB部品であ

沸騰水試験

沸騰水試験は、85℃、相対湿度85%の高温高湿環境中での電気活性重合体基体に対する金属フィルムの接着性を予測する強制老化試験である。

試験片は典型的には次の大きさを持つTAB部品である：3.5cm×7.0cm、又は7.0cm×7.0cm。

手順：

- 1) 磁気攪拌器を具えたホットプレートを用いて脱イオン水(500ml)を600mlビーカー中で沸騰するまで持っていく。
- 2) 試験片を沸騰水中にガラスフックで吊し、20±1分間沸騰する。
- 3) 試験片を沸騰水から取り出し、清浄な空気ジェットで乾燥する。
- 4) TABリード線部をハサミで切り放し、80倍の顕微鏡で調べる。
- 5) ピンセットを用いて選択されたリード線を PI^{\bullet} 裏打から引き剥がし、分離を行うのに必要な力を測定する。
- 6) 試験に不合格の試験片は、金属リード線が

特開平3-138392(8)

た。

1) 適当な重量の塩を脱イオン水の中に溶解することにより種々の濃度の試験溶液を調製した。

2) 試験溶液(100mlビーカー中60ml)を電気操作器を具えたホットプレート上で $65 \pm 1^\circ\text{C}$ へ加熱した。

3) 試験片を導電性クランプへ取付け、その試験片クランプから導電線を一定電圧源に接続し、出力電圧を試験のために選択した電位、即ち、銀/塩化銀参照電極に対し-400、-600、又は-1,200mVに調節した。

4) 定電位電解条件を10分間維持した後、試験片を電解槽から取り出し、脱イオン水で濯ぎ、清浄な空気のジェットで乾燥した。

5) 80倍の顕微鏡を用いてPI₂を調べ、それが還元されているかどうかPI₂の明確な緑色が存在するかどうか、またその強度を調べた。

6) 次に試験片を上記沸騰水試験にかけた。

定電位電解試験の結果を表1に示す。

〔実施例〕

ムの頭へ移し、150mlのDI水で溶出した。溶出液を200mlをビーカーに集め、アンモニアの発生及び金の沈澱を防ぐように、 50°C より低い温度に温度制御したホットプレート上で蒸発させることにより50mlへ減少させた。

溶出及び濯ぎは全て約1ml/分の流量で行い、メニスカスが樹脂床の頭の上1cmになった時に止めた。

蒸発した溶出物を100ml容積のフラスコへ移し、DI水で印まで希釈し、0.17Mのジシアノ金(I)酸アンモニウム溶液を与えた。

実施例2 - TAB部品の金による電気メッキ
真空スパッタリングにより150nm厚の銅層で予め金属化した芳香族ポリイミド(商標名カプトンとして入手できる)の75μm厚の帯をこの実施例では基体として用いた。この基体を当分野でよく知られているように、商業的銅電気メッキ法、例えばマサチューセッツ州ニュートンのシブレイ社(Shipley Co. Inc.)の方法を用いて35μm厚の銅層を電気メッキした。この銅電気メッキ工程に用

実施例1 - ジシアノ金(I)酸アンモニウム電気

メッキ溶液の調製

高さ約20cmの空気を含まない樹脂床を形成するため、75mlの陽イオン交換樹脂を、脱イオン水で繰り返し濯いだ標準ガラスイオン交換ビュレットにスラリー状に詰めることにより、イオン交換樹脂カラムを作った。イオン交換樹脂は、カリフォルニア州リッチモンドのバイオ・ラッド・ラボラトリーズ(Bio Rad Laboratories)から入手された乾燥樹脂1g当たり5.1ミリ当量又は樹脂床1ml当たり1.7ミリ当量の容量を持つ分析級バイオ・ラッドAG50W-X8であった。樹脂床はDI水100mlで予め濯ぎ、次に300mlの1N水酸化アンモニウムで濯ぎ、次にDI水150mlで後濯ぎし、それによって樹脂をアンモニウム形へ転化させた。

ジシアノ金(I)酸カリウムの飽和水溶液を、ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ・ケミカル社(Aldrich Chemical Co. Inc.)から入手された金酸塩5gを約30mlのDI水中に溶解することにより調製した。この溶液をイオン交換カラ

いた電位は、カプトンフィルムの還元電位よりも正であった。

得られたPI₂/銅/銅複合体を、次の組成を持つ電解液を含まない緩衝液シアン化アンモニウム電気メッキ溶液を用いて、5~250A/ft²、好ましくは20~110A/ft²の電流密度で、0.8~2.5μm厚の金で電気メッキした：

緩衝液

二塩基性クエン酸アンモニウム

(NH₄)₂H₂C₆H₄O₇ 164 g/l

一塩基性燐酸アンモニウム

(NH₄)H₂PO₄ 43 g/l

硼酸

H₃BO₃ 8.2 g/l

電解液を含まない金

ジシアノ金(I)酸アンモニウム

(NH₄)₂As(CN)₂ 15 g/l

典型的な電気メッキ電位は、銀/塩化銀参照電極に対し-200から-1500mVの範囲にある。

特開平3-138392(9)

電解質	モル濃	バイアス (\pm V)	PI α	清潤水試験後の接着性
LiCl	1M	-1200	多量のPI α	接着性障害、PI α 形成箇所での損傷少
LiCl	1M	-850	観察されず	接着性障害、損傷の損傷少
LiCl	1M	-400	観察されず	接着性良好、殆どの場合は全縁幅で損傷を示す
KCl	1M	-1200	多量の形成	接着性損失大、PI α 損傷無し、金属剥離
KCl	1M	-850	少しの小所点	接着性障害、PI α 損傷の多い損傷、多量の
			及び薄い線	はアンダーコート
KCl	1M	-800	観察されず	ひどい接着性障害、殆どのPI α 損傷消失
KCl	1M	-400	観察されず	接着性障害、殆どかのPI α 損傷消失、損傷は
				金属より小
NH $_4$ Cl	1M	-1200	観察されず	接着性良好、剥離後のPI α 損傷充分
NH $_4$ Cl	1M	-850	観察されず	接着性良好、全縁幅に互りPI α 損傷充分
NH $_4$ Cl	1M	-400	観察されず	接着性良好、全縁幅に互りPI α 損傷充分

電解質	モル濃	バイアス (\pm V)	PI α	清潤水試験後の接着性
NaCl	1M	-1200	多量のPI α	ひどい接着性障害、残存PI α 損傷無し
			形成	
NaCl	1M	-850	観察されず	接着性障害、多量のアンダーコート
NaCl	1M	-800	観察されず	ひどい接着性障害、見える残存損傷無し
NaCl	1M	-400	観察されず	限界的接着性、殆どの場合には残存PI α 損傷
TEABr	1M	-1200	多量のPI α	ひどい接着性障害、残存PI α 損傷無し
			形成	
TEABr	1M	-850	非常に薄い	ひどい接着性の低下
			PI α の残存	
TEABr	1M	-800	観察されず	接着性良好、縁幅に互りPI α 損傷充分
TEABr	1M	-400	観察されず	接着性良好
TEABr = テトラエチルアンモニウム				

第1頁の続き

©Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

C 25 D 5/56

H 01 L 21/60

H 05 K 3/18

3/24

3 1 1

C

W

G

F

A

7325-4K

6918-5F

6736-5E

6736-5E

6736-5E

優先権主張

©1989年9月22日 ©米国(US) ©411109

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.